

## XP-002274996

AN - 1983-731777 [32]

AP - JP19810209271 19811225

CPY - HODO

DC - E13 G08 P84

FS - CPI;GMPI

IC - C09B45/14 ; G03G5/06 ; G03G9/08

MC - E21-B03 G06-G05

M4 - [01] A424 A427 A960 C710 G010 G011 G012 G013 G014 G015 G016 G017 G018  
G019 G023 G112 G221 H341 H342 H343 H4 H402 H442 H541 H542 H543 H6 H600  
H602 H603 H604 H608 H609 H641 H642 H643 H8 J0 J011 J3 J331 K0 K5 K534  
M1 M122 M129 M136 M145 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M231 M232 M233 M240 M272 M280 M281 M282 M283 M320 M411 M510 M520  
M533 M540 M630 M710 M903 Q348 W001 W002 W030 W111 W122 W131 W334

PA - (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD

PN - JP58111049 A 19830701 DW198332 008pp

- JP63061347B B 19881129 DW198851 000pp

PR - JP19810209271 19811225

XA - C1983-075546

XIC - C09B-045/14 ; G03G-005/06 ; G03G-009/08

XP - N1983-138888

AB - J58111049 Metal complex salt of formula (I) is new. In (I) X1 and X2 are each H, lower alkyl, lower alkoxy, nitro or halogen; m and m' each is integer of 1-3; R1 and R3 are each halogen; n and n' each is integer of 1-3; R2 and R4 are each H or nitro; M is Cr or Co; and K+ is H, Na ion, K ion or ammonium ion.

- The metal complex salt (I) is employed as colouring agent and charge controlling agent in electrophotographic toner. This complex salt has high charge-retaining power, shows negative in mutagen test, and has excellent heat resistance, waterproof and light fastness.(0/0)

IW - CHROMIUM COBALT COMPLEX SALT ELECTROPHOTOGRAPHIC TOWER HIGH CHARGE  
RETAIN POWER HEAT RESISTANCE LIGHT FAST

IKW - CHROMIUM COBALT COMPLEX SALT ELECTROPHOTOGRAPHIC TOWER HIGH CHARGE  
RETAIN POWER HEAT RESISTANCE LIGHT FAST

NC - 001

OPD - 1981-12-25

ORD - 1983-07-01

PAW - (HODO) HODOGAYA CHEM IND CO LTD

TI - Chromium and cobalt complex salt for electrophotographic tower - has high charge retaining power and excellent heat resistance and light fastness

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—111049

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
6715—2H

⑭ 公開 昭和58年(1983)7月1日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 金属錯塩化合物および該化合物を含有する電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭56—209271

⑰ 出 願 昭56(1981)12月25日

⑱ 発 明 者 新村 勲

東京都北区神谷三丁目7番6号  
保土谷化学工業株式会社中央研  
究所東京分室内

⑲ 発 明 者 今込 博

東京都北区神谷三丁目7番6号  
保土谷化学工業株式会社中央研

究所東京分室内

⑳ 発 明 者 山鹿 博義

東京都北区神谷三丁目7番6号  
保土谷化学工業株式会社中央研  
究所東京分室内

㉑ 発 明 者 阿久 沢昇

東京都北区神谷三丁目7番6号  
保土谷化学工業株式会社中央研  
究所東京分室内

㉒ 出 願 人 保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2  
号

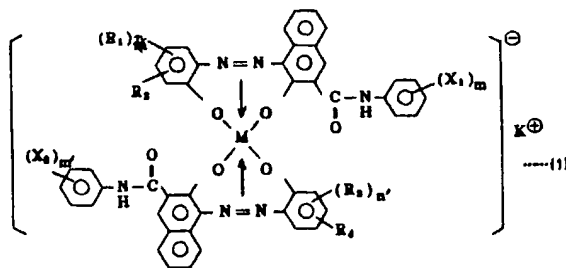
明 細 書

1 発明の名称

金属錯塩化合物および該化合物を含有する電子写真用トナー。

2 特許請求の範囲

1 下記一般式

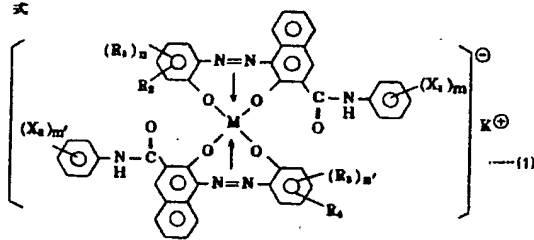


つても異なつていてもよい。 $n$ および $n'$ は1~5の整数を表わし、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子またはニトロ基を表わし、 $M$ はクロムまたはコバルト原子を表わし、 $K^{\oplus}$ は水素、ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムイオンを表わす。)で表わされる金属錯塩化合物を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は金属錯塩化合物およびこの化合物の使用法に関する。

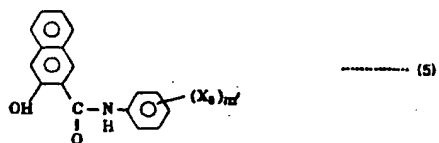
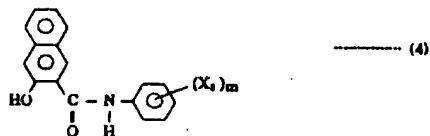
さらに詳細には、本発明の第一の発明は、一般式



(式中、 $X_1$ および $X_2$ は水素原子、低級アルキル基、



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $n$ および $n'$ は、前に定義した通りである。)で表わされるジアゾ成分を常法によりジアゾ化し、このジアゾ化合物を、下記一般式



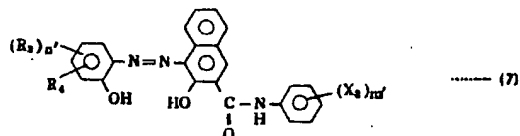
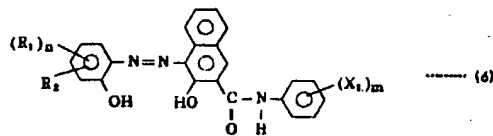
### 特開昭58-111049(2)

低級アルキル基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わし、 $X_1$ と $X_2$ は同じであつても異なつてもよく、 $m$ および $m'$ は1~5の整数を表わし、 $R_1$ および $R_2$ はハロゲン原子を表わし、 $R_3$ と $R_4$ は同じであつても異なつてもよく、 $n$ および $n'$ は1~5の整数を表わし、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子またはニトロ基を表わし、 $M$ はクロムまたはコバルト原子を表わし、 $K^{\oplus}$ は水素ナトリウム、カリウムまたはアンモニウムイオンを表わす。)で表わされる新規な金属錯塩化合物である。さらに、第二の発明は、この化合物を含有する電子写真トナーである。

本発明の第一の発明の金属錯塩化合物は、下記一般式



(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $m$ および $m'$ は前に定義した通りである。)で表わされるアゾ成分と常法に従いカップリングすることにより、下記一般式

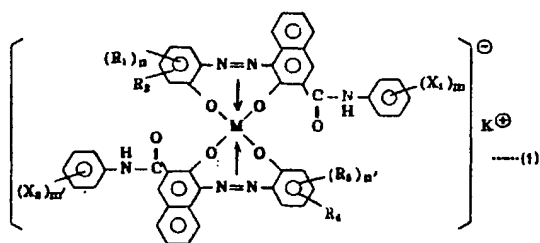


(式中、 $X_1$ 、 $X_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $n$ 、 $n'$ 、 $m$ および $m'$ は前に定義した通りである。)

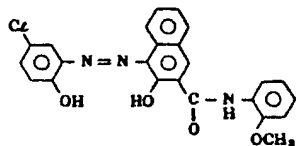
で表わされるモノアゾ化合物を合成し、次にこのモノアゾ化合物を水あるいは有機溶媒中常法によりクロム化付与剤あるいはコバルト化付与剤で加熱処理することにより、高収率で得ることができる。本発明で用いられる上記一般式(2)で表わされ

るジアゾ成分としては、例えば 3-クロロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-2-アミノフェノール、5-ブロム-2-アミノフェノール、4-ヨード-2-アミノフェノール、3,5-ジクロロ-2-アミノフェノール、4,6-ジクロロ-2-アミノフェノール、3,4,6-トリクロロ-2-アミノフェノール、6-クロロ-4-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-5-ニトロ-2-アミノフェノール、4-クロロ-6-ニトロ-2-アミノフェノール、6-ブロム-4-ニトロ-2-アミノフェノール等があげられる。

本発明の第2の発明は、下記一般式



を26部の過塩酸および水400部と共にかきまぜた後、氷冷し0~5℃とし、亜硝酸ナトリウム69部を加え、同温で2時間かきまぜてジアゾ化した。このジアゾ化合物を0~5℃で水300部、10部の水酸化ナトリウムおよび223部の3-ヒドロキシ-2-ナフト-0-アニシジドの混合液に投入しカップリング反応を行つた後、次の構造式を有するモノアゾ化合物を単離した。



このモノアゾ化合物のペーストを120部のエチレングリコールに溶解し、5部の水酸化ナトリウムおよび124部のクロムサリチル酸ナトリウムを加え、110~120℃で3時間かきまぜクロム化を行つた後、50℃まで冷却し、内容物に10部の塩酸を加え、コングレグド膜性として常

特開昭58-111049(3)

(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、m、n、n'、MおよびK<sup>⊕</sup>は上で定義した通りである。)で表わされる金属錯塩化合物を含有する電子写真用トナーである。

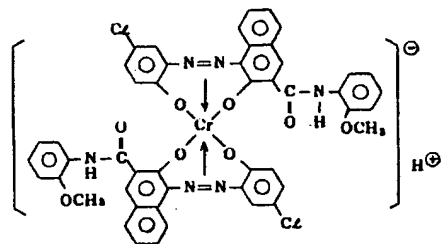
金属錯塩化合物を含有する電子トナーについては、例えば、特公開41-20153、特公開43-17955および特公開43-27596号公報等により既知であるが、本発明の一般式(1)で表わされる金属錯塩化合物を含有するトナーはこれら公報に記載のものに比較して、帯電性において優れており、また変異原性試験(エームズテスト)においても陰性を示すものである。さらにまた本発明の金属錯塩化合物は、耐熱性、耐水性、耐光性に優れていることから各種樹脂の着色剤および木工等の染料として好適に使用することができる。

以下実施例により本発明を詳細に説明するが、部とは、重量部である。

#### 実施例1

14.4部の4-クロロ-2-アミノフェノール

温で生成物をろ別単離し、50~60℃減圧乾燥して下式で示される黒色微粉末のクロム錯塩化合物48部を得た。



このクロム錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒色(最大吸収波長568nm)を呈した。

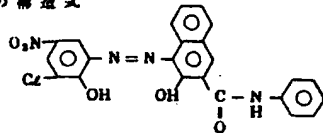
このクロム錯塩化合物を電子写真トナーの着色および電荷調節剤として用いたところ、このトナーからは、カブリのない鮮明な画像、長期間にわたるくり返し使用にも変化のない安定な複写画像を得ることができた。

またポリステレン系、ポリエステル系、ポリエチレン系樹脂の着色剤として使用した場合、耐水

耐光性に富み、鮮明な色調を有する黒色の着色樹脂を得ることができた。

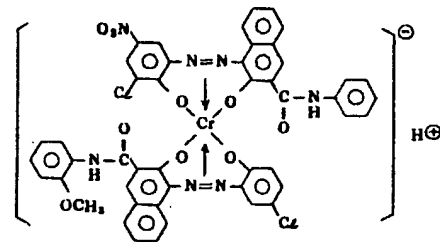
#### 実施例 2

次の構造式



のモノアゾ化合物 4.6 部を 25.0 部のエチレンジリコールに溶解し、2.0 部の濃硫酸および 4.9 部の 4.0% 硫酸クロム水溶液を加え、95～110℃で2時間かきまぜクロム化を行つた。

次に内容物を室温まで放冷し、この中に実施例 1 で得たモノアゾ化合物 4.4 部および水酸化ナトリウム 8.0 部を加え、95～100℃で3時間かきまぜ、実施例 1 に準じ後処理を実施して下記式で示される黒色微粉末のクロム錯塩化合物 9.0 部を得た。



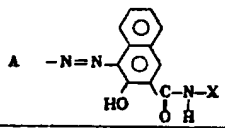
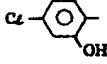





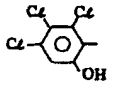



このクロム錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解させると黒色（最大吸収波長 575 nm）を呈した。

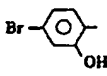

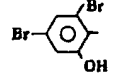

このクロム錯塩化合物を電子写真トナーの着色および電荷制御剤として用いたところ、このトナーからは、カブリのない鮮明な画像、長期間にわたるくり返し使用にも変化のない安定な複写画像を得ることができた。

またポリステレン系、ポリエステル系、ポリエチレン系樹脂の着色剤として使用した場合、耐水、耐光性に富み、鮮明な色調を有する黒色の着色樹脂を得ることができた。

以下本実施例と同様の方法によつて、金属錯塩化合物を得た。

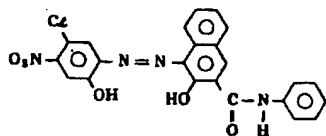
特開昭58-111049(5)

実施例	モノアゾ化合物 	金属	錯塩化溶媒	最大吸収波長 (nm)	外観
3	A :  X : 	Co	水	570	黒色微粉末
4	A :  X : 	Cr	エチレングリコール 水	572	/
5	A :  X : 	/	ジエチレングリコール	574	/
6	A :  X : 	/	ジメチルホルムアミド	577	/
7	A :  X : 	/	メチルセロソルブ	569	/

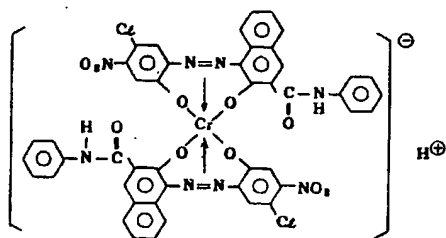
8	A :  X : 	Co	ホルムアミド	560	黒色微粉末
9	A :  X : 	/	ジメチルスルホキシド	565	/

## 実施例 10

189部の5-ニトロ-4-クロロ-2-アミノフェノールを実施例1と同様にしてジアソ化し、243部の3-ヒドロキシ-2-ナフトアニリドとカップリングして次の構造式を有するモノアゾ化合物を単離した。



得られたモノアゾ化合物のペーストを実施例1と同様に処理して下記式



で示される黒色微粉末のクロム錯塩化合物45部を得た。

このクロム錯塩化合物をジメチルホルムアミドに溶解すると黒色(最大吸収波長589nm)を呈した。





このクロム錯塩化合物をポリステレン系、ポリエステル系、ポリエチレン系、ポリアクリル系、ポリウレタン系樹脂の着色剤として使用した場合、耐水、耐光性に富み、鮮明な色調を有する黒色の着色樹脂を得ることができた。

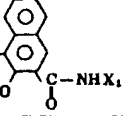
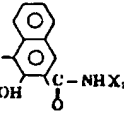


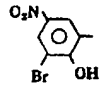



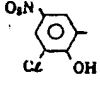

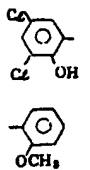

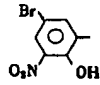

またこのクロム錯塩化合物を電子写真トナーの着色および電荷制御剤として用いたところこのトナーからは、カブリのない鮮明な画像、長期間にわたるくり返し使用にも変化のない安定な複写画像を得ることができた。

以下、本実施例と同様の方法によつて、金属錯塩化合物を得た。

実施例	モノアゾ化合物 	金属	錯塩化合物	最大吸収波長 (nm)	外観
11	A: X:	Cr	ジメチルホルムアミド	578	黒色微粉末
12	A: X:	Cr	水	575	"
13	A: X:	Co	メチルセロソルブ	578	"
14	A: X:	Cr	エチレングリコール	588	"
15	A: X:	Co	ジメチルホルムアミド (水)	586	"


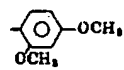

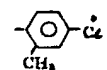
特開昭58-111049(フ)

16	A : 	X : 	Cr	ジエチレングリコール	576	黒色微粉末
17	A : 	X : 	Co	ホルムアルデヒド (水)	574	・

実施例	モノアゾ化合物		金属	媒質	最大吸収波長 (nm)	外観
	$A_1-N=N-$ 	$A_2-N=N-$ 	属	媒質		
18	A <sub>1</sub> :  X <sub>1</sub> : 	A <sub>2</sub> :  X <sub>2</sub> : 	Cr	水	575	黒色微粉末
19	A <sub>1</sub> :  X <sub>1</sub> : 	A <sub>2</sub> :  X <sub>2</sub> : 	Co	エチレングリコール	568	・
20	A <sub>1</sub> :  X <sub>1</sub> : 	A <sub>2</sub> :  X <sub>2</sub> : 	Cr	メチルセロソルブ (水)	582	・



特開昭58-111049(B)

21	$A_1 :$  $X_1 :$ 	$A_2 :$  $X_2 :$ 	Cr	エチレングリコール (ジメチルホルムアミド)	505	黒色微粉末
----	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----	---------------------------	-----	-------